

2E12 Co 及びコア/シェル型 Co/Ag ナノ粒子の磁気及び電子輸送物性とその圧力依存性

(東工大院理工¹ National Chemical Laboratory, India²)

大塚裕介¹, 宮崎章¹, 榎敏明¹, Deepti Sidhaye², B. L. V. Prasad², Murali Sastry²

【序】近年、ナノ粒子はそのサイズ効果に起因するバルクにはない特有の性質を示すことから様々な分野で注目を集めている。その中でも磁性ナノ粒子はバルクと比べて大きな保磁力や巨大磁気抵抗効果などを示すことから磁性記録媒体やスピントロニクスデバイスへの応用が期待されている。磁性ナノ粒子では粒径が小さくなるほど全体に占める表面の割合が増大し、その表面スピンの効果が無視できなくなることが知られている。また磁気双極子相互作用が非常に大きいのもこれらの系の特徴である。本研究では磁性ナノ粒子の表面修飾及び粒子間相互作用の差異が磁気及び電子輸送物性に与える影響について Co 及びコア/シェル型 Co/Ag ナノ粒子を用いて検討した。

【実験】Foam-based synthesis 法を用いてオレイン酸被覆 Co ナノ粒子を作製した[1]。また作製した Co ナノ粒子の表面を Ag に置換したコア/シェル型 Co/Ag ナノ粒子を作製した。キャラクターゼーションは TEM、XRD、FT-IR、UV-vis 測定により行った。静磁化率及び交流磁化率測定は常圧及びクランプセルを用いた加圧下でそれぞれ行った。

【結果と考察】図 1(a)に Co ナノ粒子の TEM 像を示す。TEM 像の解析から Co ナノ粒子は平均粒径 11 ± 3 nm であり図 1(b)の粒径分布を持つ多分散系であることがわかった。また電子線回折像及び XRD の結果から Co ナノ粒子は立方最密構造(fcc)の Co 原子により形成されていることがわかった。図 1(c)に Co/Ag ナノ粒子の TEM 像を示す。中心部が外側に比べて暗く、Co ナノ粒子表面に Ag の殻が形成されていると考えられる。これは図 1(d)の Co/Ag の電子線回折像及び XRD に Ag の fcc 構造に由来するピークが現れること、また UV-vis スペクトルにおける Ag の表面プラズモンに起因するピークの存在、FT-IR スペクトルにおけるオレイン酸の吸収帯のシフトなどの結果からも支持される。

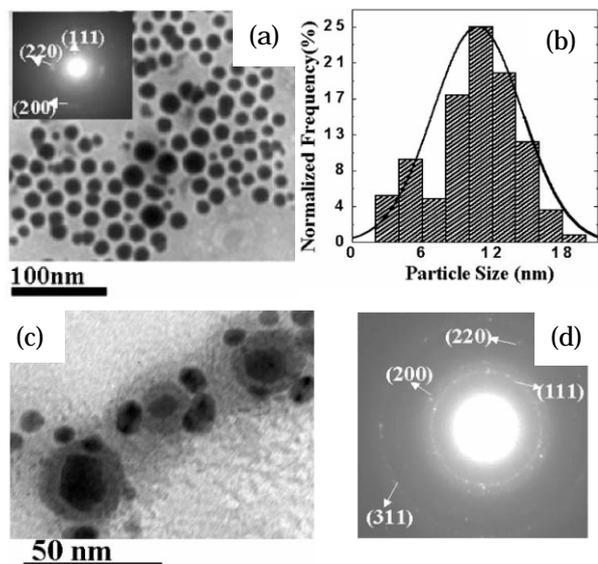


図 1. TEM 像、(a)Co ナノ粒子、挿入図は電子線回折像、(b)Co ナノ粒子の粒径分布、(c)Co/Ag ナノ粒子、(d)Co/Ag ナノ粒子の電子線回折像。

図 2(a)に Co ナノ粒子の磁場中冷却(FC)、ゼロ磁場中冷却(ZFC)磁化率の温度変化を示す。220 K 以上では FC 磁化率と ZFC 磁化率に差はないが、220 K 以下において差が生じていることから Co ナノ粒子において超常磁性が発現し、220 K において磁化のブロッキングが起こっていると考えられる。さらにより低温側の 20 K 付近において ZFC、FC 磁化率とも急激な増大を示しており ZFC 磁化率は約 7 K で極大値をとる。また図 2(b)の磁化曲線において、磁化率の結果と同様に 20 K 以下で急激な磁化の増大を示し、2 K、55 kOe における磁化の大きさは 100 K での値と比較して約 2 倍である。これらの結果から Co ナノ粒子はブロッキング温度以下においても磁氣的に揺らいでいる成分が存在していると考えられる。その候補として表面スピンが挙げられる。オレイン酸が配位した表

面 Co 原子の磁気モーメントの大きさはバルクとは異なっており Co ナノ粒子表面を占める Co 原子の割合は全体の 1 割程度だが、その効果により低温において磁化が顕著な増大を示すと考えられる。次に Co/Ag ナノ粒子の ZFC、FC 磁化率の温度依存性を図 3(a)に示す。Co ナノ粒子と同様にブロッキングを示し、ブロッキング温度は Co より低く 155 K となっている。これは主に Co の表面置換による Co 核の体積減少によると考えられる。また 30 K 以下において磁化の急激な増大が Co ナノ粒子より顕著になっているのがわかる。それに対応し図 3(b)の磁化曲線においても低温側での磁化の増大がより顕著になっており 2 K、55 kOe における磁化の大きさは

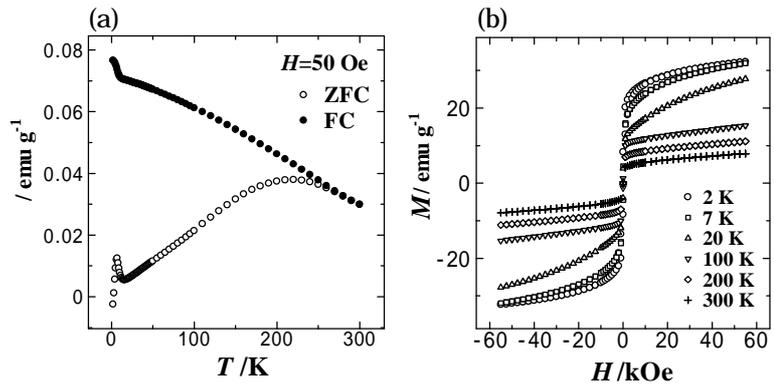


図 2. Co ナノ粒子の(a)ZFC、FC 磁化率の温度依存性、(b)磁化曲線の温度依存性。

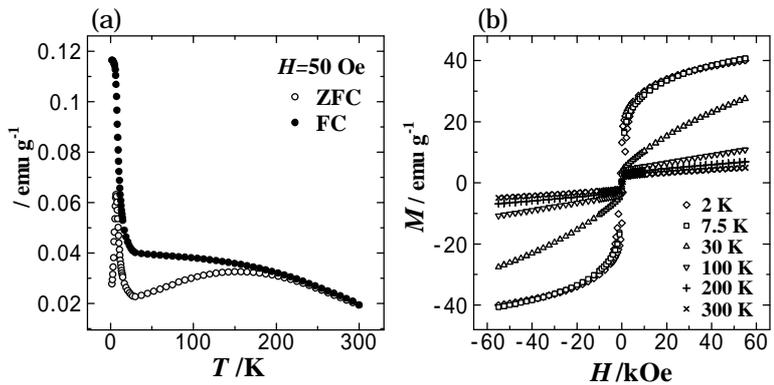


図 3. Co/Ag ナノ粒子の(a)ZFC、FC 磁化率の温度依存性、(b)磁化曲線の温度依存性。

100 K での値と比較して約 4 倍である。Co/Ag ナノ粒子は Co ナノ粒子と比較して表面スピンの割合が多いこと、また Ag 殻から Co 核への電荷移動などにより最表面のみではなく、数層分の Co がバルクとは異なる磁気モーメントを持つため低温側での挙動が Co ナノ粒子と比較してより顕著になったと考えられる。図 4 に Co ナノ粒子の磁性への圧力効果を示す。図 4(b)に示すように圧力を印加することにより FC 磁化率が 3 K 付近において急激な減少を示し、また磁化過程における磁化が圧力印加に伴い減少しているが、これらの起源については現在検討中である。当日はこれらと合わせて伝導度測定とその圧力依存性についても報告する。

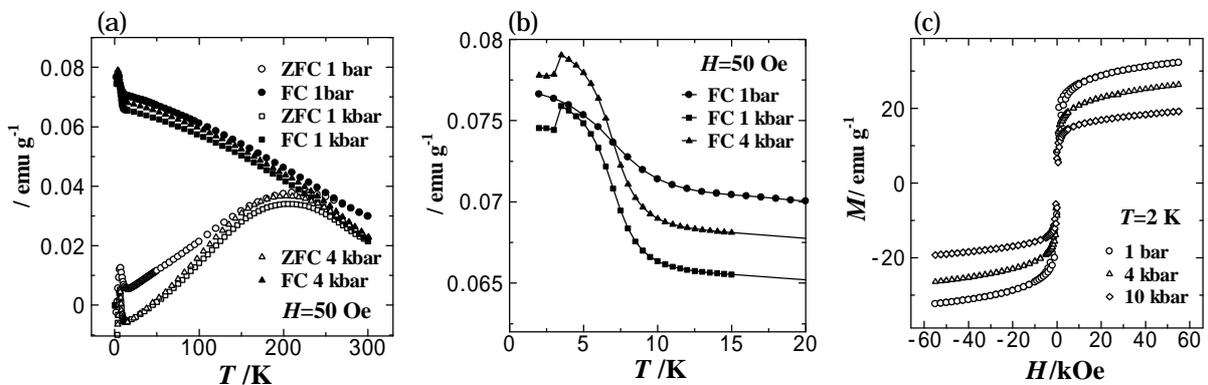


図 4. Co ナノ粒子の(a)FC、ZFC 磁化率の圧力依存性、(b)FC 磁化率の低温側での拡大図、(c)磁化過程の圧力依存性。